

①③
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 6 avril 1971, à 16 h 16 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 52 du 31-12-1971.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. A 61 k 7/00/B 01 f 17/00.

⑦① Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Michel Nony, Conseil en Brevets d'Invention, 1, rue de Stockholm, Paris (8).

⑤④ Nouvelles émulsions, produits cosmétiques obtenus à l'aide de ces émulsions et leur procédé
de préparation.

⑦② Invention de : Christos Papantoniou et Mme Rose-Marie Handjani, née Vila.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg
le 7 avril 1970, n. 60.686 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à de nouvelles émulsions du type "eau-dans-l'huile" et "huile dans l'eau".

On a déjà pensé réaliser des produits cosmétiques tels que par exemple des fards ou crèmes de beauté qui se présentent 5 sous la forme d'émulsions "eau-dans-l'huile" car l'eau retenue à l'état dispersé dans la phase huileuse assure dans certains cas une meilleure hydratation de l'épiderme et une meilleure protection de celui-ci.

Toutefois, il a été jusqu'à ce jour difficile de commercia- 10 liser des produits cosmétiques de ce type, car les émulsions "eau-dans-l'huile" ont toujours présenté deux sortes de difficultés :

Tout d'abord, il est nécessaire que les émulsions ne se ren- versent pas, c'est-à-dire qu'elles ne se transforment pas en 15 émulsion du type "huile-dans-l'eau" par dilution aqueuse.

De plus, il est nécessaire que les produits cosmétiques se présentant sous forme d'émulsion soient suffisamment stables pour conserver leurs structures finement dispersées, malgré 20 des temps de stockage qui peuvent être de plusieurs années et malgré des variations de température importantes qui, en général, favorisent la destruction de l'émulsion par perte de l'état dispersé de la phase aqueuse, comme cela risque d'ailleurs de se produire particulièrement dans le cas où les émulsions sont soumises à des basses températures.

25 A cet effet, la Société demanderesse a déjà proposé d'utiliser comme émulsionnant dans de telles émulsions un mélange d'un alcool oxypropyléné-polyglycérolé et d'isostéarate de magnésium, des esters succiniques d'alcools gras polyoxyalcoylénés ou des alcools oxypropylénés-oxyéthylénés.

30 Par ailleurs, il est déjà connu d'utiliser en tant qu'émulsionnants dans des compositions cosmétiques, en particulier des crèmes, des polymères constitués d'une séquence obtenue par polymérisation d'oxyde de propylène sur laquelle viennent se greffer deux séquences obtenues par polymérisation d'oxyde 35 d'éthylène. De tels copolymères sont connus sous le nom de Pluronic (vendus par la firme Wyandotte Chem.Corp.).

La Société demanderesse vient de constater d'une façon surprenante qu'il était possible de réaliser de très bonnes émulsions cosmétiques en employant comme émulsionnant une grande 40 variété de polymères séquencés.

De tels polymères sont connus et certains d'entre eux ont déjà été proposés en tant qu'additifs dans les lubrifiants pour moteurs.

Il est bien connu que les différents monomères entrant dans la réalisation de copolymères peuvent s'agencer de différentes façons pour conduire à la formation de la chaîne polymérique et, d'une façon générale, les procédés de polymérisation permettent de s'orienter vers l'obtention de tel ou tel type de polymères.

En particulier, avec un procédé de polymérisation bien déterminé, il est possible d'obtenir des copolymères dont les motifs monomères sont groupés par espaces, ces groupements étant désignés sous la dénomination de "séquence". De tels copolymères sont appelés "copolymères séquencés".

Les polymères séquencés sont en général des bipolymères comportant deux types de séquences constituées chacune à partir de monomères identiques.

Le nombre de séquences est généralement égal à deux ou à trois.

Les copolymères contenant deux séquences sont appelés "biséquencés" et la distribution des motifs monomères sur la chaîne polymérique peut être représentée de la façon suivante :

AA..... AABB BB

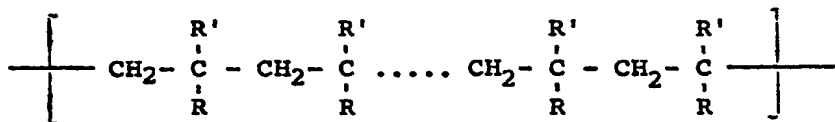
Les copolymères contenant trois séquences sont généralement appelés "triséquencés" et la distribution des motifs monomères sur la chaîne polymérique peut être représentée de la façon suivante :

AA AABB BBAA AA

La présente invention a pour objet une émulsion utilisable en cosmétique, du type "eau-dans-l'huile", stable et non renversible, caractérisée par le fait qu'elle contient comme émulsionnant un polymère séquencé comportant à la fois au moins une séquence lipophile et au moins une séquence hydrophile.

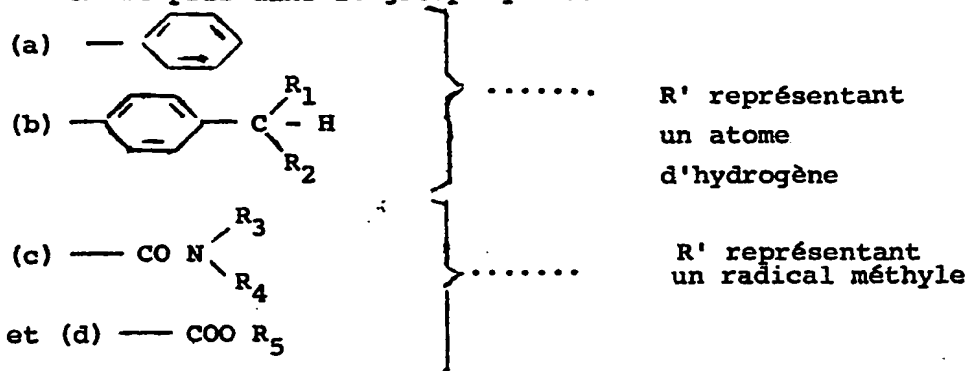
Les séquences lipophiles sont obtenues à partir de monomères à chaînes lipophiles, alors que les séquences hydrophiles sont obtenues à partir de monomères ayant des chaînes hydrophiles.

Les séquences lipophiles du polymère séquencé selon l'invention peuvent être représentées par la formule suivante :



dans laquelle :

R est pris dans le groupe que constituent



R₁ et R₂ identiques ou différents représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, R₃ représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 6 à 18 atomes de carbone,

R₄ représente un radical méthyle ou éthyle,

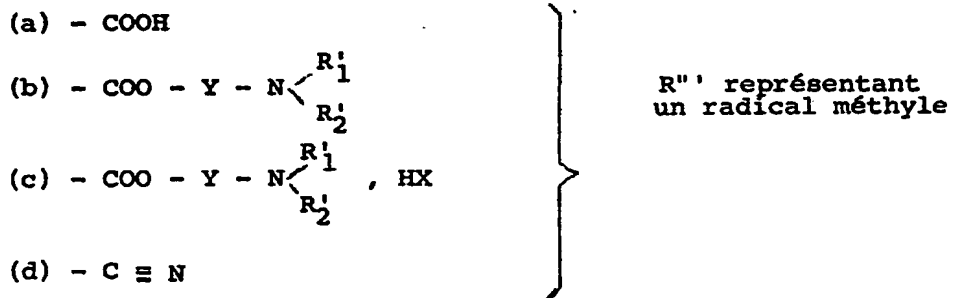
et R₅ représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 5 à 26 atomes de carbone.

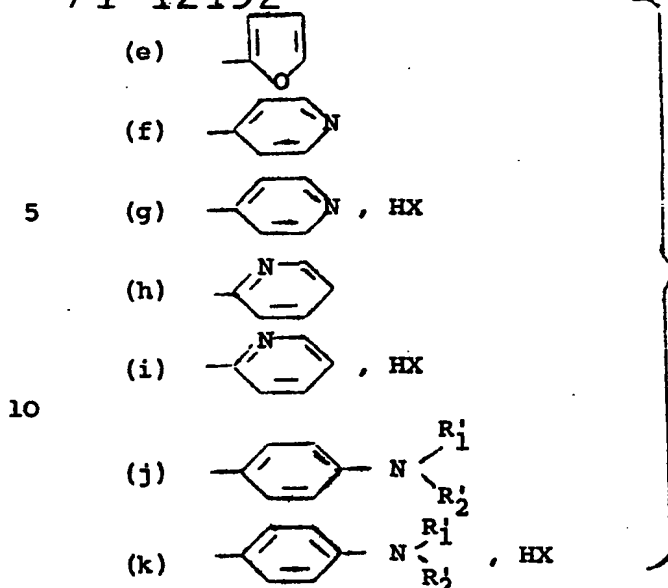
Les séquences hydrophiles du polymère séquencé selon l'invention peuvent être représentées par la formule suivante :



dans laquelle :

R'' est pris dans le groupe que constituent :





R'' représentant un atome d'hydrogène

15 R₁' et R₂' identiques ou différents représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone,

Y représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 2 à 4 atomes de carbone ou une chaîne hydrocarbonée de 2 à 4 atomes de carbone
20 interrompue par des hétéroatomes tels que l'oxygène et le soufre,

HX représente un acide minéral ou organique pris dans le groupe que constituent : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, 25 l'acide lactique et l'acide acétique.

Lorsque R'' représente une fonction acide carboxylique, cette fonction peut être neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropylamines, la morpholine, 30 l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, ou encore salifiée sous forme de sel de sodium, de potassium ou de magnésium.

Parmi les monomères pouvant conduire à la formation des séquences lipophiles, on peut citer les monomères suivants : le 35 styrène, le méthyl-4 styrène et le méthacrylate de lauryle.

Parmi les monomères pouvant conduire à la formation des séquences hydrophiles, on peut citer les monomères suivants : la vinyl-2-pyridine, son chlorhydrate et son lactate; la vinyl-4-pyridine, son chlorhydrate et son lactate; le paradiméthylamino-40 styrène, son chlorhydrate et son lactate; le méthacrylate de

(N,N-diméthylamino)-2 éthyle; le méthacrylate de (N,N-diéthylamino)-2 éthyle; le méthacrylate de (N,N-diméthylamino)-2 éthylglycol; le méthacrylate de (N,N-diéthylamino)-2 éthylglycol; le méthacrylonitrile.

5 Dans une variante de l'invention, les séquences hydrophiles contenant des fonctions amines tertiaires sont quaternisées à l'aide d'un agent de quaternisation choisi par exemple dans le groupe constitué par le sulfate de diméthyle, le bromure d'éthyle ou le β -bromoéthanol.

10 Les poids moléculaires des polymères séquencés utilisés selon l'invention peuvent varier dans de larges limites. Ils sont généralement fixés en fonction des propriétés recherchées pour l'émulsionnant.

Les polymères séquencés selon la présente invention ont 15 généralement un poids moléculaire compris entre environ 1000 et 1.000.000, mais de préférence compris entre 8.000 et 700.000.

De même, le rapport des longueurs des séquences peut varier dans de très larges limites et est généralement déterminé par l'application à laquelle le copolymère est destiné, à savoir 20 une émulsion "eau-dans-l'huile" ou "huile-dans-l'eau".

En effet, les polymères séquencés selon la présente invention peuvent également être employés pour la réalisation d'émulsions "huile-dans-l'eau" lorsque le polymère séquencé est soluble dans l'eau tout en présentant une certaine affinité vis-à-vis des 25 huiles.

L'une des propriétés les plus caractéristiques et les plus importantes des polymères séquencés réside en ce que chacune des séquences présente les qualités de l'homopolymère correspondant. Suivant le choix des séquences, on peut obtenir des copolymères 30 séquencés, à la fois hydrophiles et lipophiles, mais dont le caractère hydrophile ou lipophile est plus ou moins marqué.

L'invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constitue un produit cosmétique ou un excipient pour produit pharmaceutique, caractérisé par le fait qu'il se présente 35 sous la forme d'une émulsion du type "eau-dans-l'huile" ou "huile-dans-l'eau" réalisé avec au moins un polymère séquencé tel que défini ci-dessus.

La proportion d'émulsionnant dans l'émulsion selon l'invention peut varier dans de très larges limites, par exemple de 5 à 40 20% en poids tandis que la proportion d'eau peut varier d'environ

20 à 75% en poids par rapport au total des constituants.

En général, la proportion d'émulsionnant par rapport au mélange huile + cire est au moins égale à 10%.

La proportion du mélange huile + cire, par rapport au poids total de l'émulsion selon l'invention, est généralement comprise entre 20 et 65 % en poids.

Conformément à l'invention, on peut utiliser, pour constituer la phase huileuse des émulsions, une grande variété de produits tels que :

- 10 - des huiles hydrocarbonées, comme l'huile de paraffine, la vaseline filante, le perhydrosqualène, les solutions de cire microcristalline dans l'huile de paraffine et l'huile de Purcellin.
- des huiles animales ou végétales comme l'huile de cheval, la graisse de porc, l'huile d'amande douce, l'huile de calophy -
15 lum, l'huile d'olive et l'huile d'avocat, ces huiles étant bien absorbées par la peau mais pouvant donner dans certains cas un rancissement;
- des esters saturés non rancissables et bien pénétrants comme le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, le
20 palmitate d'éthyle, l'adipate de diisopropyle et les triglycérides des acides octa- et décanoïque.

On peut également ajouter à la phase huileuse des huiles de silicone solubles dans les autres huiles ou encore de l'alcool phényl-éthylique.

- 25 On peut, dans certains cas, pour favoriser la rétention des huiles, utiliser des cires telles que la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'abeille, la cire microcristalline et l'ozokérite.

Comme adjuvants de la phase huileuse, on peut également uti-
30 liser des alcools gras à longue chaîne, tels que l'alcool gras de cire d'abeille, le cholestérol, l'alcool de lanoline ou le stéarate de magnésium.

Les émulsions selon l'invention permettent de réaliser les produits cosmétiques les plus divers, tels que crèmes hydratantes,
35 fonds de teint, fards, crèmes fluides, brillantines, produits antisolaires, etc...

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'émulsions "eau-dans-l'huile" et "huile-dans-l'eau" à partir d'émulsionnants constitués par les polymères séquencés
40 définis ci-dessus.

Ce procédé de préparation est essentiellement caractérisé par le fait que, dans un premier stade, on mélange le copolymère séquencé à la phase "huile" sous forte agitation et à température d'environ 150°C, puis que, dans un deuxième stade, après 5 avoir refroidi à une température d'environ 80°C le mélange copolymère séquencé + huile - cire, on y introduit sous agitation forte la phase "eau", additionnée ou non d'acide chlorhydrique, lactique ou acétique, préalablement portée à la même température, après quoi on refroidit le mélange jusqu'à la température 10 ambiante, tout en agitant. En fin d'opération, on peut, pour affiner l'émulsion, la passer sur un broyeur à cylindres.

Bien que le procédé de préparation des polymères séquencés soit connu, la Société demanderesse rappelle les principales étapes conduisant à leur formation.

15 Ces polymérisations sont généralement initiées par des amorceurs dits "anioniques", qui sont en général des métaux appartenant au premier groupe du tableau périodique des éléments, tels que le lithium, le sodium, le potassium, etc... ou des composés organiques de ces métaux. On peut par exemple citer des composés 20 tels que le diphénylméthylsodium, le fluorényl lithium, le fluorényl sodium, le naphthalène sodium, le naphthalène potassium, le naphthalène lithium, le tétraphényl-disodiobutane, le phénylisopropyl-potassium.

Le choix des amorceurs de polymérisation est en effet très 25 important, car il permet de déterminer la structure du polymère séquencé. Ainsi, le naphthalène sodium permet d'orienter la polymérisation vers l'obtention d'un copolymère "triséquencé". Par contre, le phényl-isopropyl-potassium permet d'orienter la polymérisation en vue de l'obtention d'un polymère "biséquencé".

30 Ces réactions de polymérisation conduisant à la formation de polymères séquencés ont lieu dans des solvants aprotiques tels que par exemple le benzène, le tétrahydrofurane, le toluène, etc.

D'une façon générale, l'obtention par exemple de polymères triséquencés s'effectue de la façon suivante. Tout d'abord, on pré- 35 pare une solution de l'amorceur dans le solvant choisi puis l'on ajoute un des monomères devant conduire à une des séquences, après polymérisation de ce monomère (polymérisation qui s'effectue en l'espace de quelques minutes), on ajoute le second monomère devant conduire à la formation des deux autres séquences, ces deux 40 autres séquences venant s'agencer de façon symétrique par rapport

à la séquence du premier monomère. Après la fin de la polymérisation, le polymère triséquencé est désactivé à l'aide de quelques gouttes de méthanol.

D'une façon générale, la réaction conduisant à la formation de ces polymères séquencés est effectuée à une température d'environ -70°C. Ces réactions de polymérisation en vue de l'obtention de polymères séquencés ne peuvent être évidemment effectuées à l'aide de monomères comportant des hydrogènes mobiles, de tels monomères pouvant être par exemple des acides, des amides, etc.

10 En conséquence, si l'on désire obtenir des polymères séquencés comportant, dans une de leurs séquences, des fonctions acides, amides, etc, il est nécessaire de partir de monomères pouvant conduire ultérieurement par réaction chimique à la formation de ce type de fonction. Dans ce but, on peut par exemple partir de monomères possédant une fonction nitrile ou une fonction ester. En effet, par hydrolyse, il est possible d'obtenir les acides correspondants et, ultérieurement, par amidification, les amides correspondants.

Une telle façon de procéder peut être employée lorsque l'on désire obtenir des séquences lipophiles constituées par des restes méthacrylamides ou des séquences hydrophiles constituées par des restes acide méthacrylique.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va décrire maintenant, à titre d'illustration, plusieurs modes de mise en oeuvre. Les compositions décrites dans les exemples suivants sont, dans chaque cas, obtenues en préparant les émulsions comme il a été décrit ci-dessus.

EXEMPLE 1

Préparation d'un polymère biséquencé vinyl-2-pyridine méthacrylate de lauryle.

30 Dans un ballon de deux litres, muni d'un agitateur mécanique, de deux ampoules à brome, d'un tube gradué, d'un tube adducteur d'azote, d'un tube plongeant capable de réaliser des prélèvements du mélange réactionnel en cours de réaction et d'un thermomètre, on introduit un litre de tétrahydrofurane distillé anhydre. Le ballon est alors refroidi à une température de -70°C à l'aide d'un mélange carboglace méthanol.

L'ensemble de l'appareil se trouve sous atmosphère d'azote soigneusement purifié par chauffage à 400°C en présence de feuilles de cuivre, le courant d'azote étant également purifié par passage sur de la potasse anhydre et sur du perchlorate de

40

magnésium anhydre.

Par le tube gradué, on ajoute goutte à goutte, sous agitation, une solution de diphényl méthyl sodium dans du tétrahydrofurane distillé anhydre. Au début de l'addition, la solution de diphényl méthyl sodium se décolore dès qu'elle entre en contact avec le tétrahydrofurane du ballon. On poursuit alors l'introduction de la solution de diphényl méthyl sodium jusqu'à ce qu'une coloration jaune rouge persiste dans le ballon réactionnel. On introduit alors par le même tube gradué 2,82 ml supplémentaires d'une solution contenant 247 mg de diphényl méthyl sodium dans du tétrahydrofurane, le tout sous atmosphère d'azote.

Par l'une des ampoules à brome on introduit rapidement sous azote et sous agitation dans le ballon 30,3 g de vinyl-2-pyridine soigneusement purifiée.

La température à l'intérieur du ballon monte à -62°C pendant quelques minutes, tandis que la coloration du mélange réactionnel devient plus foncée.

Au moyen du tube plongeant, on prélève en aspirant une petite quantité de solution de polymère "vivant" de la vinyl-2-pyridine dans le tétrahydrofurane, qui servira à calculer sa masse en poids.

Dès que la température interne du ballon redescend, on introduit rapidement dans celui-ci par l'autre ampoule à brome, sous azote, 22,4 g de méthacrylate de lauryle soigneusement purifié.

La température monte vers -62°C et dès que l'exothermicité de la polymérisation s'estompe, on désactive le polymère "biséquencé" dont les deux séquences sont constituées par le polyméthacrylate de lauryle et la polyvinyl-2-pyridine. En général, cette dernière étape est réalisée à l'aide de quelques gouttes de méthanol. La solution devient alors pratiquement incolore, on distille le tétrahydrofurane et le polymère résiduel est dissous dans du chloroforme puis précipité par de l'éther de pétrole. Après deux dissolutions dans le chloroforme et deux précipitations par l'éther de pétrole, le polymère est séché sous pression réduite.

On obtient ainsi 30 g de polymère sec (rendement 60%). La masse en poids de ce copolymère, déterminée par la méthode de diffusion de la lumière en solution dans le méthanol, est :

$$\overline{M}_p = 110.000, d_n/d_c (\text{MeOH}) = 0,184$$

Le prélèvement de l'homopolymère de polyvinyl-2-pyridine, une fois désactivé au méthanol et purifié conformément à la méthode

utilisée pour la purification du polymère biséquence permet de déterminer sa masse en poids suivant la même méthode :

$$M_p = 60.000, d_n/d_c (\text{MeOH}) = 0,236.$$

Les polymères séquencés figurant dans les tableaux I et II ci-dessous ont été préparés selon le mode opératoire tel que décrit ci-dessus.

EXEMPLES DE COMPOSITION

EXEMPLE A :

On prépare suivant l'invention une crème fluide ayant la composition suivante :

- copolymère n°3.....	7 g
- huile de paraffine.....	40 g
- cire microcristalline.....	3 g
- eau	50 g

EXEMPLE B :

On prépare, suivant l'invention, un fond de teint ayant la composition suivante :

- copolymère selon l'exemple 1.....	7,4g
- huile de paraffine.....	20 g
- perhydrosqualène.....	24 g
- oxyde de titane.....	1,5g
- ocre	1,5g
- parfum.....	0,2g
- eau + acide lactique (3,4 g).....	45,4g

EXEMPLE C :

On prépare selon l'invention une crème de nuit ayant la composition suivante :

- copolymère selon l'exemple 1.....	7 g
- huile de paraffine.....	22,1g
- palmitate d'isopropyle.....	10 g
- Huile de Purcellin.....	12 g
- ozokérite blanchie.....	2,5g
- eau + acide chlorhydrique (1,4 g).....	46,4g

TABEAU I
POLYMERE "BISEQUENCE"

Copo- lymère n°	Monomère 1	Monomère 2	Quantité 1 2 (g)	Solution cataly- seur dans THF (ml)	Quantité catalyseur (mg)	Rdt Poids mol. %	Poids mol. moyen	$\frac{dn}{dc}$ (THF)	Analyse élémen- taire %	L/H en. poids dans copolymère
	Vinyl-2- pyridine (H)	Méthacry- late de lauryle (L)	30 15	20	1.632 (a)	45	967.000	0,113	C 73 H 9,6 N 4,5	66/34
3	Méthacry- late de diméthyl amino-2 éthyle (H)	" (L)	7 12,5	30	4.400 (a)	41	8.000	0,079	C 74,4 H 11,6 N 0,9	90/10
4	" (H)	" (L)	7 12,5	6	430 (a)	15,8	109.000	0,079	C 74,5 H 11,4 N 0,9	90/10
5	" (H)	" (L)	7 27,5	6	430 (a)	32	254.000	0,079	C 74,5 H 11,4 N 0,8	91/9
6	Styrène (L)	Vinyl-2 pyridine (H)	7 5	25	1.260 (b)	57	15.400	0,181	C 87,9 H 7,6 N 4,1	31/69
7	" (L)	" (H)	7 10	25	1.260 (b)	80	270.000	0,182	C 85,1 H 7,5 N 6,6	50/50

N.B.: la lettre "L" signifie lipophile
la lettre "H" signifie hydrophile
(a) diphenyl méthyl sodium
(b) phenyl isopropyl potassium
la préparation des copolymères "biséquences" ci-dessus s'effectue par homopolymérisation
du monomère 1, puis par copolymérisation de 1'homopolymère avec le monomère 2.

TABLEAU II - COPOLYMERES "TRISEQUENCE"

Copo-lymère n°	Monomère 1	Monomère 2	Type de copolymère	Quantité 1 (g)	Quantité 2 (g)	Solution catalyseur dans THF (ml)	Quantité catalyseur (mg)	Rdt %	Poids mol moyen	dn/dc (THF)	analyse élémentaire C H N	L/H en poids dans copolymère	
8	Styrène (L)	Vinyl-2 pyridine (H)	H-HL-LH-H	20	5	12	543	80	52.000	0,182	91,3 9,0	< 1	> 93/7
9	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	20	13	12	543	76	57.000	0,174	84,1 7,3	7,7	42/58
10	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	20	30	12	543	74	50.000	0,178	89,5 7,8	2,4	82/18
11	Méthyl-4 styrène (L)	Vinyl-4 pyridine (H)	H-HL-LH-H	6	1,5	3	408	40	55.000	0,183	91 8	< 1	> 93/7
12	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	6	4	3	408	35	71.000	0,167	89,7 8	1,3	89,9/9,1
13	styrène (L)	Méthacrylate de di-méthyl-amino-2-éthyle(H)	H-HL-LH-H	20	5	12	543	60	78.000	0,153	82,5 8,5	2,6	71/29
14	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	20	13	12	543	55	196.000	0,142	77,3 8,5	2,6	58,5/41,5
15	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	20	30	12	543	50	202.000	0,131	74,5 7,0	4,5	49,5/50,5
16	Vinyl-2 pyridine (H)	Méthacrylate de lauryle (L)	L-LH-HL-L	11	5	6	816	50	40.000	0,150	76,4 9,5	5,3	61/39
17	" (H)	" (L)	L-LH-HL-L	11	11	6	816	41	46.000	0,116	76,4 9,7	5,4	60/40
18	Méthacrylate de lauryle (L)	Méthacrylate de di-méthyl-amino-2-éthyle(H)	H-HL-LH-H	5	2	6	816	20	730.000	0,082	58,9 9,2	6,8	27/75
19	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	5	5	6	816	40	880.000	0,080	61,4 9,8	7,4	17/83
20	Styrène (L)	Vinyl-4 pyridine(H)	H-HL-LH-H	5	3	3	407	44	66.000	0,189	92,2 7,5	< 1	> 92,5/7,5
21	" (L)	" (H)	H-HL-LH-H	5	10	3	407	27	65.000	0,195	92,7 7	< 1	> 92,5/7,5
22	" (L)	Méthacrylate de di-méthyl-amino-2-éthyle(H)	H-HL-LH-H	20	2	12	543	60	78.000	0,153	82,5 8,5	2,6	71/29

N.B. La préparation des copolymères "Triséquencés" ci-dessus s'effectue par homopolymérisation du Monomère 1 puis par copolymérisation de l'homopolymère avec le monomère 2. "L" signifie "lipophile", "H" signifie "hydrophile".

N.B. La préparation des copolymères "Triséquences" ci-dessus s'effectue par homopolymérisation du Monomère 1 puis par copolymérisation de l'homopolymère avec le monomère 2. "L" signifie "lipophile", "H" signifie "hydrophile".

2085902

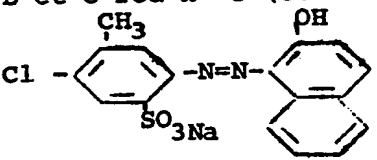
EXEMPLE D

On prépare suivant l'invention, un lait ayant la composition suivante :

	- copolymère n°4	12 g
5	- huile de paraffine.....	18 g
	- vaseline filante.....	8 g
	- triglycéride octa et décanoïque.....	10 g
	- ozokérite.....	2 g
	- eau + acide acétique.....	50 g

10 EXEMPLE E

On prépare suivant l'invention, un fard à joues :

	- copolymère n°10.....	15 g
	- vaseline filante.....	6 g
	- octyl-2 dodécanol-1.....	2 g
15	- palmitate d'isopropyle.....	5 g
	- adipate de diisopropyle.....	37,4 g
	- cire de Candellila.....	2,5 g
	- cire de Carnauba.....	2 g
	- D et C red n° 8 (colorant)	
20		0,5 g
	- oxyde de fer noir.....	0,1 g
25	- oxyde de titane.....	1,5 g
	- eau.....	28 g

EXEMPLE F

On prépare selon l'invention un lait solaire hydratant :

	- copolymère n°11.....	10 g
30	- triglycéride octa et décanoïque.....	6 g
	- myristate d'isopropyle.....	11 g
	- adipate de diisopropyle.....	30 g
	- ozokérite.....	2 g
	- "Parsol-Ultra" vendu par la Société GIVAUDAN (filtre solaire).....	2 g
35	- eau + acide lactique (0,6g).....	39 g

EXEMPLE G

On prépare selon l'invention une crème "plein-air" teintée :

	- copolymère n°13.....	10 g
40	- palmitate d'isopropyle.....	7 g
	- adipate de diisopropyle.....	28 g
	- huile de paraffine.....	6 g
	- cire d'abeilles.....	2 g
	- oxyde de fer rouge	1 g

- oxyde de fer jaune..... 1 g
- oxyde de titane 1 g
- eau + acide chlorhydrique (0,7g)..... 44 g

EXEMPLE H

5 On prépare suivant l'invention une crème pour la base des ongles :

- copolymère n°16 7 g
- palmitate d'isopropyle..... 20 g
- perhydrosqualène..... 30 g
- 10 - vaseline filante..... 7 g
- cire de Carnauba..... 3 g
- octyl-2 dodécanol-1..... 3 g
- eau 30 g

15 EXEMPLE I

On prépare suivant l'invention, une crème démaquillante "huile-dans-l'eau".

- copolymère n°18..... 6 g
- triglycéride octa et décanoïque..... 18 g
- 20 - palmitate d'isopropyle..... 5 g
- huile de paraffine..... 2 g
- eau 69 g

Les émulsions selon l'invention se prêtent particulièrement bien à la préparation des fonds de teint, des fards et des crèmes
25 pour les mains.

Il est bien entendu que les modes de réalisation de l'invention qui ont été décrits n'ont été donnés qu'à titre indicatif et qu'ils pourront recevoir toute modification désirable, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

30 En particulier, il est clair que l'on peut utiliser simultanément plusieurs émulsionnants selon l'invention et éventuellement avec d'autres émulsionnants antérieurement connus.

Il va également de soi que l'on peut introduire dans les émulsions selon l'invention tous les ingrédients généralement
35 utilisés, et en particulier ceux qui tendent à augmenter la stabilité et les facultés de conservation des émulsions. Enfin, on comprendra que les émulsions selon l'invention peuvent également être utilisées dans des domaines autres que ceux de la cosmétique et des excipients pour produits pharmaceutiques.

EXEMPLE J

On prépare selon l'invention une crème ayant la composition suivante :

	- copolymère n° 9.....	15 g
5	- alcool phényl éthylique.....	40 g
	- adipate de diisopropyle.....	7 g
	- eau + acide acétique (4 g).....	38 g

EXEMPLE K

On prépare selon l'invention une crème ayant la composition suivante :

	- copolymère n°6.....	13 g
	- palmitate de diisopropyle.....	5 g
	- octyl-2 dodécanol-1.....	5 g
	- vaseline filante.....	1 g
15	- adipate de diisopropyle.....	26 g
	- ozokérite.....	2 g
	- eau.....	42 g

EXEMPLE L

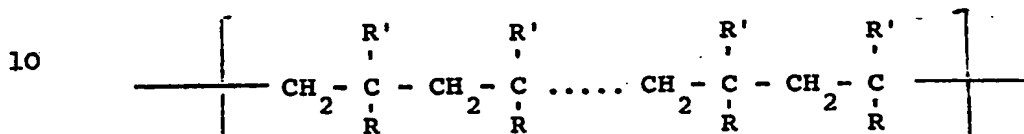
On prépare selon l'invention une crème ayant la composition suivante :

	- copolymère n°3.....	10 g
	- perhydrosqualène.....	25 g
	- vaseline filante.....	14,5 g
	- ozokérite.....	3 g
25	- eau.....	47,5 g

REVENDICATIONS

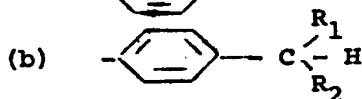
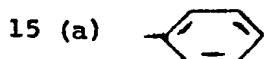
1. Emulsion utilisable en cosmétique, du type "eau-dans-l'huile" ou "huile-dans l'eau", caractérisée par le fait qu'elle contient comme émulsionnant au moins un polymère séquencé comportant à la fois au moins une séquence lipophile et au moins une séquence hydrophile.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la séquence lipophile répond à la formule suivante :

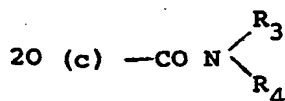


dans laquelle :

R est pris dans le groupe que constituent :



R' représentant un atome d'hydrogène

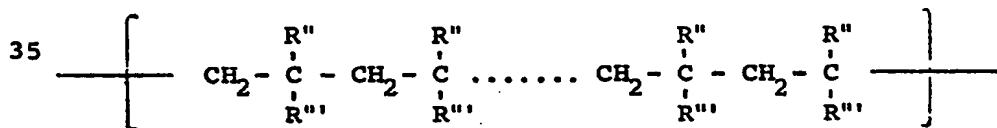


R' représentant un radical méthyle



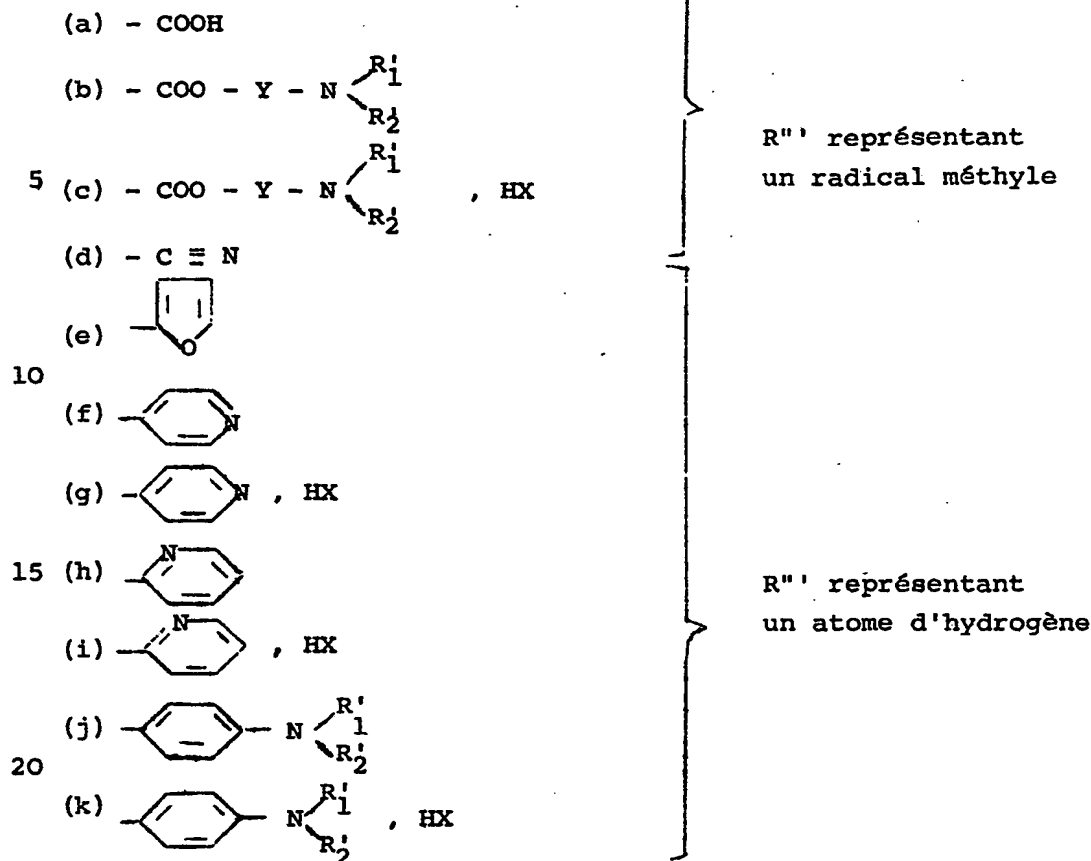
25 R_1 et R_2 identiques ou différents représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, R_3 représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 6 à 18 atomes de carbone, R_4 représente un radical méthyle ou éthyle, 30 et R_5 représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 5 à 26 atomes de carbone.

3. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la séquence hydrophile répond à la formule suivante :



dans laquelle :

R'' est pris dans le groupe que constituent :



R'₁ et R'₂ identiques ou différents représentent soit un atome
25 d'hydrogène soit un radical alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de car-
bone,
Y représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 2 à 4 atomes
carbone ou une chaîne hydrocarbonée de 2 à 4 atomes de carbone
substituée par des hétéroatomes tels que l'oxygène et le soufre,
HX représente un acide minéral ou organique pris dans le groupe
30 que constituent : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique,
l'acide lactique et l'acide acétique.

4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le
fait que la séquence hydrophile se présente sous forme neutrali-
sée, à l'aide d'une base minérale, ou organique lorsque R'' repré-
35 sente une fonction acide carboxylique libre.

5. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le
fait que la séquence hydrophile se présente sous forme d'un sel
pris dans le groupe que constituent les sels de sodium, de potassium
et de magnésium lorsque R'' représente une fonction acide carboxy-
40 lique libre.

6. Emulsion selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la séquence lipophile dérive de la polymérisation de monomères lipophiles, pris dans le groupe constitué par le styrène, le méthyl-4 styrène et le méthacrylate de lauryle.
- 5 7. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les séquences hydrophiles dérivent de la polymérisation de monomères hydrophiles, pris dans le groupe constitué par la vinyl-2-pyridine, son chlorhydrate et son lactate; la vinyl-4-pyridine, son chlorhydrate et son lactate; le paradiméthyl-
10 aminostyrène, son chlorhydrate et son lactate; le méthacrylate de (N,N-diméthylamino)-2-éthanol, le méthacrylate de (N,N-diéthylamino)-2-éthanol, le méthacrylate de (N,N-diméthylamino)-2 éthylglycol, le méthacrylate de (N,N-diéthylamino)-2 éthylglycol, le méthacrylonitrile.
- 15 8. Emulsion selon une des revendications 1, 3 et 7, caractérisée par le fait que les séquences hydrophiles contenant des fonctions amines tertiaires sont quaternisées à l'aide d'un agent de quaternisation.
9. Emulsion selon la revendication 8, caractérisée par le fait
20 que l'agent de quaternisation est pris dans le groupe constitué par le sulfate de diméthyle, le bromure d'éthyle, le β -bromoéthanol.
10. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé a un poids moléculaire compris entre 1000 et 1.000.000.
- 25 11. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion d'émulsionnant dans l'émulsion est comprise entre 5 et 20 % en poids.
12. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion d'émulsionnant par rapport au mélange huile
30 + cire est au moins égale à 10% en poids.
13. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion du mélange huile + cire dans l'émulsion est comprise entre 20 et 65 % en poids.
14. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le
35 fait que la proportion d'eau dans l'émulsion est comprise entre 20 à 75% en poids.
15. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase "huile" de l'émulsion est constituée par au moins une huile prise dans le groupe
40 que constituent :

- les huiles hydrocarbonées comme l'huile de paraffine, de la vaseline filante, du perhydrosqualène, des solutions de cire microcristalline dans des huiles et l'huile de Purcellin,

- les huiles animales ou végétales comme l'huile de cheval,
5 la graisse de porc, l'huile d'amande douce, l'huile de callophylum, l'huile d'olive et l'huile d'avocat,

- les esters saturés non rancissables et pénétrants comme le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle et le palmitate d'éthyle, l'adipate de diisopropyle et les triglycérides des acides
10 des octa et décanoïque.

16. Emulsion selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la phase "huile" contient également une cire prise dans le groupe que constituent la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'abeille, la cire microcristalline et l'ozokérite.

15 17. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre tout adjuvant cosmétique conventionnel et se présente sous forme de crèmes hydratantes, de fonds de teint, de fards, de crèmes fluides, de brillantines et de produits antisolaires.

20 18. Procédé de préparation d'une émulsion "eau-dans l'huile" ou "huile-dans l'eau", selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'après avoir mélangé le polymère séquencé à la partie "huile" à une température de 150°C, on ajoute sous agitation à ce mélange porté à 80°C, la partie
25 "eau" elle-même préalablement réchauffée à une température d'environ 80°C et qu'enfin on refroidit le mélange jusqu'à température ambiante, tout en agitant.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la partie eau est additionnée d'acide pris dans le groupe que
30 constituent l'acide acétique, l'acide lactique et l'acide chlorhydrique.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, caractérisé par le fait qu'en fin d'opération l'émulsion est passée sur un broyeur à cylindres pour l'affiner.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
 - ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - ☐ FADED TEXT OR DRAWING
 - ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
 - ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
 - ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
 - ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
 - ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
-
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
 - ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.